

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010423926 **Image available**
WPI Acc No: 1995-325246/ 199542
XRAM Acc No: C95-144283
XRPX Acc No: N95-244904

**Multiple colour recording method - using aq. ink contg. water-soluble
organic solvent and colour material and having specified penetration time
on transfer paper.**

Patent Assignee: FUJI XEROX CO LTD (XERF)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7223362	A	19950822	JP 9436397	A	19940210	199542 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9436397 A 19940210

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7223362	A		12	B41M-005/00	

Abstract (Basic): JP 7223362 A

After powdered toner (5) contg. colour material, wax and resin is heated to fix on a recorded material (4) by an oilless heat roller fixing unit (1), ink-jet recording is provided on (4) using aq. ink (7) contg. water, water-soluble organic solvent and a colour material. The aq. ink has a penetration time of not more than 100 sec. at ordinary temp. and humidity on non-coated electrophotography wood-free transfer paper.

ADVANTAGE - Little bleeding of aq. ink occurs regardless of the type of paper. It does not contaminate recorded images and recorders.

Dwg.1/1

Title Terms: MULTIPLE; COLOUR; RECORD; METHOD; AQUEOUS; INK; CONTAIN; WATER
; SOLUBLE; ORGANIC; SOLVENT; COLOUR; MATERIAL; SPECIFIED; PENETRATE; TIME
; TRANSFER; PAPER

Derwent Class: A89; G08; P75; P84; S06; T04

International Patent Class (Main): B41M-005/00

International Patent Class (Additional): G03G-015/01

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G05-F03; G06-C04; G06-G05; G06-G08C

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A06; S06-A11; S06-A20; T04-G02

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; G1150-R G1149 G1092 D01 D18 F32 F30; H0011-R; H0293; P0839-R
F41 D01 D63; S9999 S1514 S1456

002 017; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D88
; H0000; S9999 S1514 S1456; P1741 ; P1752

003 017; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; N9999 N6177-R; B9999 B5390
B5276

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-223362

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00	E			
G 0 3 G 15/01	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-36397

(22) 出願日 平成6年(1994)2月10日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 中条 晶彦

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 小出 文教

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 橋本 健

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

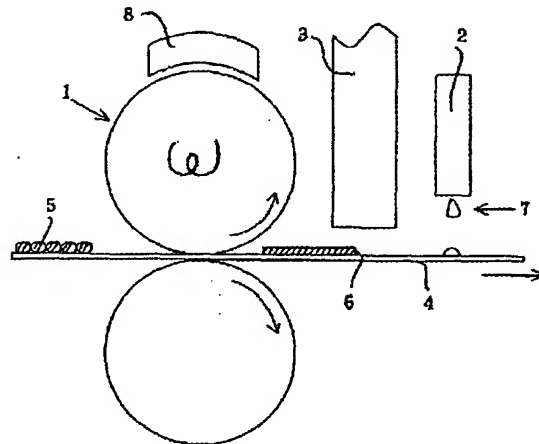
(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

(54) 【発明の名称】 多重カラー記録方法

(57) 【要約】

【目的】 用紙の種類によらず、水性インクの単色にじみ、および混色部のにじみが少ない多重カラー記録が実施でき、記録画像や記録装置内の汚染を防止した多重カラー記録方法を提供する。

【構成】 色材、ワックスおよび樹脂を含有してなる粉体トナーを、オイルレスヒートロール定着装置により被記録体上に加熱定着した後、該被記録体上に、水、水溶性有機溶剤および色材を含有してなる水性インクによりインクジェット記録を行う多重カラー記録方法であって、その際、水性インクとして、非塗工タイプの電子写真用上質転写紙に対する、常温常温における浸透時間が100秒以下であるものを使用することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 色材、ワックスおよび樹脂を含有してなる粉体トナーを、オイルレスヒートロール定着装置により被記録体上に加熱定着した後、該被記録体上に、水、水溶性有機溶剤および色材を含有してなる水性インクによりインクジェット記録を行い、その際、水性インクとして、該非塗工タイプの電子写真用上質転写紙に対する常温常湿における浸透時間が100秒以下であるものを使用することを特徴とする多重カラー記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多重カラー記録方法に関し、特に粉体トナーと水性インクを用いた多重カラー記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、単色およびカラー画像を得る方法として、電子写真法、インクジェット記録法が知られている。電子写真法は、高画質な単色画像が高速で得られる半面、カラーを含む多色画像記録、例えば1～2色のアドオンカラーの場合には、プロセス的に極めて困難である。またフルカラー記録の場合も、シアン、マゼンタ、イエロー、更には黒を加えた3～4サイクルの画像処理サイクルを要する為、装置の小型化やエネルギー消費低減と高速化の両立が困難であると共に、マシンコストが極めて高くなるという問題を有している。一方、インクジェット記録法は、多色カラー記録の場合でもプロセス及び装置が簡易であり、マシンコストが低いという利点があるが、半面、普通紙上に印字した場合、用紙によって単色画像のにじみの程度が変化したり、あるいは、良好な単色画像が得られる用紙でもカラー混色部でのにじみが顕著となる為、普通紙上に良好な単色およびカラーの多色混合画像を得ることは困難である。また、記録ヘッドの長尺化により高速化の可能性はあるが、短尺ヘッドによる走査記録では記録速度が遅いといった欠点を有している。

【0003】 これに対し、電子写真法や磁気写真法、或いは静電記録法等による粉体トナーの定着画像上にインクジェットによる多色画像を重ねる、いわゆる多重カラー記録によって、上記問題点の一部改善が可能である。すなわち、電子写真法等により、高画質を有する単色画像が、低コストかつ高速で得られると同時に、機構が簡単であるインクジェット記録ユニットを単に付加するのみで、多色化が低コストで容易に達成できる。また、インクジェット記録に用いるヘッドが短尺であっても、非画像部での走査を省略し、画像部のみを局所的に印字することにより高速化が可能であり、また長尺ヘッドを用いた場合には、高速フルカラーも可能となる。

【0004】 しかしながら、上記の電子写真法等とインクジェット記録法の組合せによる多重カラー記録を行う場合、以下のような問題点が存在する。すなわち、

1) 水性インクの紙中浸透が遅い為、次に排出される記録物の裏面を汚染しやすい。あるいは用紙搬送装置等が未乾燥または未浸透のインクによって汚染され、その結果、記録物の画像面にその汚染が転移しやすい。

2) 用紙の種類によっては、水性インク画像の単色にじみが生じやすい。また、シリコンオイル等を用いたヒートロール方式により粉体トナー画像の定着を行った場合、にじみが更に悪化しやすい。

3) 水性インクで2次色を形成する場合、2色インクが紙上または紙中で相互拡散し、混色部がにじむことにより多色画像が劣化しやすい。

4) 水性インクが電子写真法等による粉体トナー画像に接した場合、インクが浸透または蒸発し難く、1)と同様の汚染を生じたり、あるいは反発飛散して画像ノイズとなりやすい。

5) 水性インクが電子写真法等による粉体トナー画像に接した場合、粉体トナーと水性インク成分が溶解または反応等の相互作用を誘起しやすい。

等の問題点があり、これらすべての問題点を従来技術により解消することは、極めて困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、用紙の種類によらず、水性インクの単色にじみ、および混色部のにじみが少ない多重カラー記録方法を提供することにある。本発明の他の目的は、記録画像や記録装置内の汚染を防止した多重カラー記録方法を提供することにある。本発明の更に他の目的は、水性インクと粉体トナー間の相互作用による画像ノイズや溶解等の生じない多重カラー記録方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記目的を達成するために、種々の粉体トナーおよび被記録体に対し、電子写真複写機により粉体トナーで画像を形成した後、特性を種々変化させた水性インクによるインクジェット記録を行い、その画質について鋭意検討した結果、様々な用紙に対する水性インクの単色にじみおよび混色部のにじみの抑制と、記録物の汚染防止に対しては、水性インクの紙中浸透を促進することが有効であり、その為には第1として水性インク印字時において被記録体がある程度加熱された状態にあること、第2として被記録体全体にわたり水性インクの紙中浸透を阻害する疎水性物質がないことが必須であることを見出した。このような条件のもとで特定の浸透時間を有する水性インクを用い、インクジェット記録を組み合わせることによってにじみおよび汚染のない多重カラー記録を可能としたのである。更に、粉体トナーと水性インク間の相互作用に基づく画像ノイズや溶解等の防止に対しては、水性インクに対する粉体トナーの親和性および非相溶性を高めることが有効であり、その為には粉体トナー用樹

3

脂を特定のものとするのが有効であることを知見し、本発明を完成するに至った。本発明の多重カラー記録方法は、色材、ワックスおよび樹脂を含有してなる粉体トナーを、オイルレスヒートロール定着装置により被記録体上加熱定着した後、該被記録体上に、水、水溶性有機溶剤および色材を含有してなる水性インクによりインクジェット記録を行い、その際、水性インクとして、該非塗工タイプの電子写真用上質転写紙に対する常温常湿における浸透時間が100秒以下であるものを使用することを特徴とする。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、まず電子写真法その他の方法で形成された粉体トナー像を有する被記録体を、オイルレスヒートロール定着装置に導入し、粉体トナー像を被記録体上加熱定着する。次いで、インクジェット記録法によって、水性インクを被記録体上に印字して多重カラー像を形成する。図1は、本発明を実施するための装置の一例の概略構成図である。図1に示す装置においては、水性インクを用いたインクジェット記録ユニット2がヒートロール定着器1の後方に設けられている。インクジェット記録ユニット2がこのヒートロール定着器1の近い位置に設けられている場合には、ヒートロール定着器の熱が、直接インクジェット記録ユニットに及ぶことを防ぐため、両者の間に公知の材料からなる断熱部材3を設けるか、またはインクジェット記録ユニットの配置あるいは装置内エアフローの工夫を行うことが好ましい。この装置において、粉体トナー5よりなるトナー像を担持した被記録体4が、ヒートロール定着器1を通過することによって定着され、定着像6が形成される。ついで、インクジェット記録ユニット2から水性インク7を印字して、水性インクによる記録を行う。なお、8はクリーナーである。

【0008】本発明においては、粉体トナー像の定着をオイルレスヒートロール定着器によって行うことが必要である。すなわち、水性インクの紙中浸透を促進し、水性インクの単色または混色部のにじみおよび記録物の汚染を抑制するには、被記録体全体が一様に加熱されることが必要であり、この点から、本発明における粉体トナーの被記録体上定着方式は、ヒートロールによる加熱定着とすることが必要になる。加熱による水性インクの紙中浸透促進のメカニズムは、被記録体表面および内部の吸着水が蒸発し、水性インクの毛細管浸透が向上することと、被記録体からの熱により水性インク中の水分が蒸発しやすくなると共にインクの粘度低下によって毛細管浸透が向上することによるものではないかと推定される。従って、粉体トナー画像部のみが選択的に加熱定着され、非画像部が殆ど加熱されない定着方式、例えばラジアント定着方式やフラッシュ定着方式では水性インクの紙中浸透促進効果を十分得ることは困難である。ヒートロール定着器のロール構成は特に限定されず、上側ロ

4

ールまたは下側ロールのいずれかを加熱する片側加熱、あるいは上下両側加熱のいずれでもよい。また、ソフトロール、ハードロールのいずれを用いてもよいが、加熱効果を十分高めるためには、少なくとも片側ロールがソフトロールであることが望ましい。水性インクの上記紙中浸透効果を最大限発揮させるには、粉体トナーの定着直後、すなわち、被記録体の加熱効果ができる限り高い段階で水性インクによるインクジェット記録を行うことが望ましい。そのため、本発明におけるインクジェット記録は、粉体トナーの定着後、100s以内、好ましくは10s以内、さらに好ましくは1s以内に行われることが望ましい。

【0009】ヒートロールによる粉体トナーの加熱定着を行う場合、通常は、画像のオフセットを防止するために、トナー材料中に離型性の高いワックス成分を含有させるか、あるいはヒートロール上にシリコン油等のオイル成分を塗布含浸させて定着を行っている。シリコンオイル等を塗布含浸させたヒートロール定着の場合、被記録体全面にわたってオイルが付着し、更に紙中に浸透するまである程度の時間を要するため、この上に水性インクによるインクジェット記録を行うと、水性インクの紙中浸透がオイルによって阻害されたり、あるいは不均一な浸透状態となりやすく、このため水性インクの単色または混色部のにじみおよび記録物の汚染が生じやすい。したがって、本発明では、水性インクの紙中浸透の阻害を防止する観点から、粉体トナーの定着をシリコンオイル等の離型剤を用いないヒートロール方式、すなわちオイルレスヒートロール方式であることが必須である。同時に定着画像のオフセット防止の観点から粉体トナーが色材、樹脂と共にワックスを必須成分として含むものに限定される。

【0010】インクジェット記録に使用する水性インクは、水、水溶性有機用材および色材を含有するものであって、その被記録体に対する浸透時間を制御して紙中浸透性をさらに高め、水性インクの単色または混色部のにじみおよび記録物の汚染を制御する作用をもたらす。本発明では、22℃、55%RHにおける非塗工タイプの電子写真用上質転写紙に対する浸透時間が100秒以下、好ましくは50秒以下である水性インクを用いることにより、にじみと汚染を殆ど問題ない程度に抑えることが可能である。この効果は、粉体トナーのない紙表面はもちろん、粉体トナー上もしくは粉体トナーとの隣接部においても、トナー粒子の微細な空隙を介して水性インクの毛細管浸透が促進されるため、粉体トナーを含む被記録体全域において得られるものである。浸透時間が100秒を越えると水性インクの浸透効果が十分でないため、粉体トナーの有無に関わらずににじみおよび汚染が目立ちやすくなる。

【0011】本発明に適用できるインクジェット記録方式としては、熱エネルギーを利用する方式、ピエゾ振動

子による振動を利用する方式、高電圧による静電力を利用する方式等公知の方法を用いることができる。また、被記録体上印字インク量を上記範囲に制御する手段としては、記録ヘッドの構造や駆動条件、あるいはインク物性の制御等従来から知られる方法によることが可能である。

【0012】定着された粉体トナー上に直接あるいは隣接して水性インクが印字された場合、粉体トナーと水性インク間の親和性が弱すぎると、水性インクが浸透もしくは蒸発しにくくなるため、反発飛散して画像ノイズを生じたり、記録物の汚染を生じやすくなる。親和性の適正な範囲としては、例えば粉体トナーおよび水性インクの表面張力の差が10mN/m以下であることが好ましく、より好ましくは5mN/m以下である。ここでいう粉体トナーの表面張力は、水/エタノール混合溶媒系に粉体トナーを懸濁させ、その濡れ性から求める方法、あるいは溶融トナーと水性インク間の接触角から求める方法等により測定可能である。本発明では、粉体トナー用樹脂としてポリエステル系樹脂、あるいは、スチレン系樹脂を含有させることによって、粉体トナーと水性インク間の親和性が適当となり、画像ノイズや汚染を抑えることができる。特にポリエステル系樹脂の場合には、粉体トナーと一般的なインクジェットインク用有機溶剤である多価アルコール類との間で適当な親和性を得ることができ、特に反発飛散による画像ノイズや汚染を殆ど問題ない程度に抑えることが可能である。更に、定着された粉体トナー上に直接あるいは隣接して水性インクが印字された場合、粉体トナー成分と水性インク成分、特に水蒸発後の水溶性有機溶剤もしくは染料との間で溶解または反応等の相互作用がないことが望ましい。相互作用の指標および適正範囲としては、例えば水性インク溶媒と粉体トナー成分の溶解パラメータの差が0.5以上であることが望ましい。本発明では、粉体トナー用樹脂としてポリエステル系樹脂またはスチレン系樹脂を含有させることによって、殆どの水性インク溶媒に対し、粉体トナーと水性インク間の溶解あるいは反応等の相互作用を殆ど問題ない程度に抑えることが可能である。

【0013】本発明で使用される記録媒体としては、インクジェット記録が可能な記録媒体が用いられる。例えば、電子写真用紙や上質紙、中質紙、塗工紙等を使用することができる。なお、被記録体の種類によっては水性インクの浸透がしにくく、本発明の適用が困難と思われる場合があるが、このような場合も粉体トナー画像の形成方式の変更等により本発明の適用を可能とすることができる。例えば、通常の電子写真複写機で用いられるOHP用フィルムの場合は、静電転写対応のため、水性インクを浸透しうるインク受容層を設けたいわゆるインクジェット用OHPフィルムの使用が困難であるが、転写方式を熱転写/定着同時方式に変更したり、あるいは静電潜像転写方式とすることにより、インクジェット用の

OHPフィルムの適用が容易となり、本発明を適用することができる。このようなバリエーションも、本発明の範囲に含まれるものである。

【0014】次に本発明において使用する粉体トナーおよび水性インクの構成材料について詳記する。本発明の粉体トナーには、ポリエステル系樹脂およびスチレン系樹脂が好ましく使用される。ポリエステル系樹脂としては、ビスフェノール骨格を有するポリエステルが好適であり、線形ポリマー、分岐ポリマー、架橋ポリマー、アイオノマーのいずれでもよく、単独または二種以上混合して使用できる。中でも分岐ポリマー、架橋ポリマーが好ましく用いられる。また、必要に応じて、グラフト、ブロック共重合体として用いることもできる。ポリスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体等のスチレン系共重合体；スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸-n-ブチル共重合体等のスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体；スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸-n-ブチル共重合体等のスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体；スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレンと他のビニル系モノマーとの共重合体等を用いることができる。これらは、線形ポリマー、分岐ポリマー、架橋ポリマー、アイオノマーのいずれでもよく、単独または二種以上混合して使用することができる。中でも分岐ポリマー、架橋ポリマーが好ましく用いられる。また必要に応じてグラフト、ブロック共重合体として用いることもできる。

【0015】これらの樹脂は、主結着樹脂として使用されるが、その重量平均分子量に関して、ポリエステル樹脂の場合は5000以上、好ましくは1万以上、ポリスチレン樹脂の場合には10万以上のものが用いられる。またガラス転移温度は45~75℃の範囲のものが好ましく使用される。

【0016】主結着樹脂と混合して副結着樹脂を用いる場合、その分子量は特に限定されない。ワックスとしては、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリエチレンおよび低分子量酸化ポリエチレンやエチレン系共重合体等の低分子量ポリオレフィン類およびこれらの誘導体類が好適に用いられる。この中で最も好適なものは、低分子量ポリプロピレンワックスである。平均分子量としては、約1000~約5000程度が好ましい。その他、高級脂肪酸、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩等の高級脂肪酸誘導体類、またはワックス状高級アルコールやその誘

7

導体、マイクロクリスタリンワックス、エステルワックス、カルナバワックス、パラフィンワックス等のいわゆるワックス類、シリコンワックス、低分子量フッ素系ポリマー類も用いることができる。これらのワックスは、単独で用いてもよいし、あるいは二種以上混合して用いてもよい。これらのワックス類の添加量としては、トナー全重量に対して0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

【0017】トナー用色材としては、カーボンブラック、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマ
10 ネントイエローNCG、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、プリリアントカーミン3B、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルーBC等の顔料、C. I. ダイレクトレッド-1、-4、C. I. アシッドレッド-1、C. I. ベーシックレッド-1、C. I. モーダントレッド-30、C. I. ダイレクト
20 ブルー-1、-2、C. I. アシッドブルー-9、-15、C. I. ベーシックブルー-3、-5、C. I. モーダントブルー-7等の染料があげられる。これら色材の添加量は、トナーの全重量に対して、1~20重量%が好適に用いられる。また、各種の磁性体を単独或いは他の色材と混合して用いることもできる。磁性体としては、例えばマグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、および他の金属酸化物を含む酸化鉄、Fe、Co、Ni等の金属、或るいはこれらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、
30 V等の金属との合金、およびこれ等の混合物があげられる。これ等の磁性体の添加量としては、トナーの全重量に対して、20~90重量%が好適に用いられる。

【0018】その他、電荷制御剤として、正電荷トナーには、ニグロシンおよびその脂肪酸金属塩等による変性物、四級アンモニウム塩、ジオルガノ錫オキサイド、ジオルガノ錫ポーレート等が用いられる。また負電荷トナーには、カルボン酸誘導体およびその金属塩、アルコキシレート、有機金属錯体、キレート化合物等が用いられる。さらに必要に応じて、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化錫等の流動化剤や、ポリスチレン微粒子、ポリメチルメタクリレート微粒子、或るいはオレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマーやシリコン系微粒子、脂肪酸金属塩等の脂肪酸誘導体等のクリーニング助剤もしくは転写剤等の外添剤を用いることができる。

【0019】本発明に使用する粉体トナーの製造方法としては、上記の樹脂、色材およびワックスを混合し、パンバリーミキサー、ニーダーコーター、CMミキサー、エクストルーダー等を用いて熔融混練した後、粉砕分級して、平均粒径が約15 μ m以下、好ましくは10 μ m
50

8

以下の微粒子とする方法が用いられる。その他、スプレイドライ法や、懸濁重合、乳化重合、分散重合等の重合法、コアセルベーション法、エマルジョン凝集法、メルトディスペーション法等の製造方法を用いることができる。本発明に使用する粉体トナーは、一成分系現像剤もしくは二成分系現像剤として用いることができる。二成分系現像剤として用いる場合は、フェライト、酸化鉄粉、ニッケル或るいはこれらを樹脂で被覆したコートキャリア、磁性粉分散型キャリア等公知のキャリア材料と混合して使用することができる。

【0020】本発明に使用し得る水性インクは、水、水溶性有機溶剤および色材を含有する。使用し得る水溶性有機溶剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、チオジグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、トリエタノールアミン等の塩基性溶媒、或るいはエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類やジメチルスルホキシド、スルホラン等があげられる。これ等は、単独で用いても、二種類以上混合して用いてもよい。これ等水溶性有機溶剤の含有量は、保湿性、吐出安定性および普通紙上の画質から、インク全重量に対して5~40重量%であることが好ましい。

【0021】水性インク用色材としては、各種染料、顔料、着色ポリマー/ワックス等を用いることができる。水溶性染料としては、酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料等のいずれでもよいが、より好ましくは酸性染料、直接染料である。例えば、C. I. ダイレクトブラック-2、-4、-9、-11、-17、-19、-22、-32、-80、-151、-154、-168、-171、-194、C. I. ダイレクトブルー-1、-2、-6、-8、-22、-34、-70、-71、-76、-78、-86、-112、-142、-165、-199、-200、-201、-202、-203、-207、-218、-236、-287、C. I. ダイレクトレッド-1、-2、-4、-8、-9、-11、-13、-15、-20、-28、-31、-33、-37、-39、-51、-59、-62、-63、-73、-75、-80、-81、-83、-87、-90、-94、-95、-99、-10

1、-110、-189、C. I. ダイレクトイエロー-1、-2、-4、-8、-11、-12、-26、-27、-28、-33、-34、-41、-44、-48、-58、-86、-87、-88、-135、-142、-144、C. I. フードブラック-1、-2、C. I. アシッドブラック-1、-2、-7、-16、-24、-26、-28、-31、-48、-52、-63、-107、-112、-118、-119、-121、-156、-172、-194、-208、C. I. アシッドブルー-1、-7、-9、-15、-22、-23、-27、-29、-40、-43、-55、-59、-62、-78、-80、-81、-83、-90、-102、-104、-111、-185、-249、-254、C. I. アシッドレッド-1、-4、-8、-13、-14、-15、-18、-21、-26、-35、-37、-110、-144、-180、-249、-257、C. I. アシッドイエロー-1、-3、-4、-7、-11、-12、-13、-14、-18、-19、-23、-25、-34、-38、-41、-42、-44、-53、-55、-61、-71、-76、-78、-79、-122等があげられる。これら染料の含有量は、全インク量に対して0.3~15重量%の範囲、好ましくは1~10重量%である。これら染料は、単独でも使用できるが、二種以上混合したり、或るいはシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4原色のほか、赤、青、緑、などのカスタムカラーに調色してもよい。また、顔料を用いることも可能であり、例えば、カーボンブラック、ブリリアントカーミンBS、レーキカーミンFB、ブリリアントファストスカーレッド、ジスアゾイエロー、パーマネントレッドR、ファストイエロー10G、フタロシアニンブルー、ブルーレーキ、イエローレーキ、ローダミンレーキ等を用いることができる。

【0022】本発明の水性インクの乾燥時間を早めるために、紙中への浸透を高める浸透剤、あるいは染料や顔料の溶解、分散状態を安定化させるため、いわゆる界面

トナーA:

部分架橋ポリエステル（テレフタル酸/ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物/シクロヘキサジメタノール/トリメリト酸から得た樹脂）	100重量部
カーボンブラック（リーガル330、キャボット社製）	10重量部
低分子量ポリプロピレン（ビスコール660P、三洋化成社製）	2重量部
帯電制御剤（アイゼンスピロンブラックTRH、保土谷化学工業製）	2重量部

トナーB:

部分架橋ポリエステル（プロポキシ化ビスフェノール/フマル酸/トリメリト酸から得た樹脂）	100重量部
カーボンブラック（リーガル330、キャボット社製）	10重量部
低分子量ポリプロピレン（ビスコール660P、	

活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、ノニオン、アニオン、カチオン或るいは両性界面活性剤のいずれでもよく、例えばノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド等である。アニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩およびスルホン酸塩、高級アルキルスルホンアミドのアルキルカルボン酸塩、スルホコハク酸エステル塩等、カチオン界面活性剤としては、第1~3級のアミン塩、第4級アンモニウム塩等、また両性界面活性剤としては、ベタイン、スルホベタイン、サルフェートベタイン等が使用できる。

【0023】その他、可溶化剤として、尿素、アセトアミド等、物性調整剤としてポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、セルロース誘導体等、シクロデキストリン、大環状アミン類、クラウンエーテル類等の包接化合物、また、必要に応じて防カビ剤、pH調整剤、導電剤等を含有させてもよい。本発明の水性インクの調製は、上記のインク材料を十分混合、溶解または分散した後、ろ過を行う公知の方法によることができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明を具体的に説明する。

（実施例1~6および比較例1~6）

<粉体トナーおよびこれを含む電子複写機用現像剤の調製>

11

三洋化成社製)

帯電制御剤 (アイゼンスピロンブラックTRH、

保土谷化学工業製)

トナーC:

部分架橋ポリエステル (テレフタル酸/ビスフェノールA

エチレンオキシド付加物/シクロヘキサジメタノール

/トリメリト酸から得た樹脂)

100重量部

カーボンブラック (リーガル330、キャボット社製)

10重量部

帯電制御剤 (アイゼンスピロンブラックTRH、

保土谷化学工業製)

2重量部

【0025】上記3種の各トナー材料を混合した後、バンバリーミキサーにより溶融混練し、冷却後、ジェットミルにより微粉碎を行い、さらに、分級機で分級して、平均粒径約9 μ mの粉体トナーA~Cを得た。各粉体トナーの全量に対し、シリカ微粉末0.7重量%とポリメチルメタクリレート微粉末0.3重量%を高速混合機を用いて混合した後、得られた粉体トナー5重量部と、平均粒径約50 μ mのフェライトキャリア粉90重量部をそれぞれ混合し、各現像剤を調製した。

【0026】<水性インクの調製>シアン染料として C. 1. アシッドブルー249を3重量部、マゼンタ染*

*料としてC. 1. アシッドレッド37を3重量部、イエロー染料としてC. 1. アシッドイエロー44を3重量部用いた。各染料を、下記処方の水性有機溶剤、添加剤および水からなるベヒクル中に混合、溶解した後、0.2 μ mフィルターによるろ過を行い、シアン、マゼンタ、イエローの3色インクを調製した。更に、上記マゼンタ染料1.5重量部と、上記イエロー染料1.5重量部を同様に下記処方のベヒクル中に混合溶解した後、ろ過を行い、レッドインクを調製し、これ等4色からなる水性インクセット1~4を得た。

水性インクセット1のベヒクル:

グリセリン

25重量部

酸化エチレン/酸化プロピレン共重合体

(平均分子量2200、酸化エチレン含有量20%)

1.5重量部

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

12重量部

イオン交換水

75重量部

水性インクセット2のベヒクル:

グリセリン

20重量部

ポリオキシエチレンアルキルエーテル

1.5重量部

イソプロピルアルコール

3重量部

イオン交換水

80重量部

水性インクセット3のベヒクル:

ジエチレングリコール

15重量部

エチレングリコール

5重量部

イソプロピルアルコール

3重量部

イオン交換水

80重量部

水性インクセット4のベヒクル:

ジエチレングリコール

20重量部

イオン交換水

75重量部

【0027】<水性インクの浸透時間の測定>水性インクの浸透時間の測定は、インクジェット記録用試作ヘッド(300spi/192ノズル短尺ヘッド/3kHz駆動)により、 2×10^{-3} g/cm²のインクでFX-L紙(富士ゼロックス社製)上に印字した約5×15mmのベタソリッドパッチに対してシリカコート紙を重ねて軽く摺擦し、シリカコート紙側にインクの転移付着がなくなる時間によって求めた。評価環境は、22℃、55%RHとした。

<トナーの表面張力、水性インクの表面張力の測定>水性インクの表面張力は、表面張力計(協和界面科学社製)を用い、22℃、55%RHで測定した。トナーの表面張力については、水とエチルアルコールの混合溶媒に対する分散状態を観察し、分散が可能となりうる水とエチルアルコール混合溶媒の表面張力を基にして求めた。測定結果を、表1に示す。

【0028】

【表1】

	粉体トナー		水性インク		
	No.	表面張力 (mN/m)	No.	表面張力 (mN/m) C/M/Y/R	浸透時間 (s) C/M/Y/R
実施例1	A	42	1	33/32/33/33	1/1/1/1
実施例2	A	42	2	35/37/36/36	60/60/60/60
実施例3	A	42	3	52/53/53/52	90/90/90/90
実施例4	B	41	1	33/32/33/33	1/1/1/1
実施例5	B	41	2	35/37/36/36	60/60/60/60
実施例6	B	41	3	52/53/53/52	90/90/90/90
比較例1	C	43	1	33/32/33/33	1/1/1/1
比較例2	C	43	2	35/37/36/36	60/60/60/60
比較例3	C	43	3	52/53/53/52	90/90/90/90
比較例4	A	42	4	55/54/55/55	120/120/120/120
比較例5	B	41	4	55/54/55/55	120/120/120/120
比較例6	C	43	4	55/54/55/55	120/120/120/120

【0029】＜多重印字テスト＞トナーAおよびBを含む現像剤の各々について、電子写真複写機（FX-5030、富士ゼロックス社製：Se系感光体／負電荷トナーを含む非磁性二成分現像方式／オイルレスヒートロール定着方式）内の現像機に所定量入れ、十分攪拌した後、普通紙としてFX-1紙（富士ゼロックス社製）上に、ベタソリッド画像、ライン画像および文字画像を含むテストチャートを用いて複写を行った。また、トナーCを含む現像剤については、上記の複写機のヒートロール定着装置をオイル塗布タイプのものに替えて同様に複写を行った。ヒートロールの表面温度は130℃とした。上記複写機における定着器後方の用紙排出トレイ部を一部改造し、インクジェット記録用試作ヘッド（300spi／192ノズル短尺ヘッド4個を縦列設置／3kHz駆動）を取り付け、水性インク1～4の各インクセットによる多重印字を行った。定着後、インクジェット記録を行うまでの時間は、1sおよび100sとなるように設定した。水性インクの画像パターンは、シアン、マゼンタ、イエロー、レッドの各単色と、シアン、マゼンタおよびイエローの重ね合わせによるレッド、グリーンおよびブルーの各々について、ベタソリッド画像、ライン画像および文字画像を含み、各画像部が上記トナー複写画像部と部分的な重なりを持つかあるいは隣接するよう配列した。

【0030】得られた多重印字画像に対し、以下の品質

評価を行った。

20 【水性インクの単色にじみ】被記録体上の用紙部分に直接印字されたシアン、マゼンタ、イエロー、レッドの各単色のベタソリッド画像縁端部およびライン部のにじみを官能検査し、以下のグレードで評価した。

◎…殆どなし、○…少、△…中、×…多（許容不可）

【水性インクの混色部にじみ】紙上非画像部に印字されたマゼンタとイエローの各ベタソリッド画像の混色画像境界部の鮮鋭度を官能検査し、以下のグレードで評価した。

◎…殆どなし、○…少、△…中、×…多（許容不可）

30 【記録物の汚染】インクジェットによる印字から10s経過後、印字サンプルの記録面上にインクジェット用シリカコート紙を重ねて軽く摺擦し、シリカコート紙側にインクの転移付着がどの程度あるかを官能検査し、以下のグレードで評価した。

◎…殆どなし、○…少、△…中、×…多（許容不可）

【水性インクのはじき】紙上非画像部およびベタソリッドのトナー画像縁端部に接して印字されたマゼンタインクの1ドットライン画像における途切れを官能検査し、以下のグレードで評価した。

40 ◎…殆どなし、○…少、△…中、×…多（許容不可）
画像の品質評価結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

	画像品質(定着温度130°C、 1s後インク 印字)				画像品質(定着温度130°C、 100s後インク 印字)			
	単色 にじみ	混色 にじみ	記録物 の汚染	はじき	単色 にじみ	混色 にじみ	記録物 の汚染	はじき
実施例1	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
実施例2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	○	◎	△	△	○
実施例4	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	◎	◎	◎	○	◎	△	△	○
比較例1	×	×	△	△	×	×	△	△
比較例2	×	×	△	△	×	×	△	△
比較例3	×	×	△	△	×	×	△	△
比較例4	◎	×	○	◎	◎	×	△	○
比較例5	◎	×	○	◎	◎	×	△	○
比較例6	×	×	△	△	×	×	△	△

【0032】(実施例7) 実施例1～3において、被記録体を4024紙(ゼロックス社製)およびレポート用紙(ライオン事務器社製)に替えた以外は、実施例1～3と全く同様にして多重印字テストを行ったところ、いずれも水性インクの単色および混色部のにじみや記録物の汚染が殆どなく、また水性インクのはじきのない極めて良好なものであった。

(実施例8) 実施例1～3において、粉体トナーAの構成成分として、磁性粉(Fe₃O₄: EPT1000、戸田工業社製) 80重量部を加えたトナーを調製し、実施例1～3における電子写真複写機(FX-5014、

富士ゼロックス社製)の一部を改造した改造機(Se系感光体/負電荷トナー磁性一成分現像方式/オイルレスヒートロール定着方式に改造)に替えた以外は、実施例1～3と全く同様にして多重印字テストを行った。得られた多重カラー画像は、水性インクの単色および混色部のにじみや記録物の汚染が殆どなく、また水性インクのはじきのない極めて良好なものであった。

【0033】(実施例9～14、比較例7～12)
<粉体トナーおよびこれを含む電子写真複写機用現像剤の調製>

トナーD:

スチレン-ブチルアクリレート共重合体(80/20)	100重量部
カーボンブラック(リーガル330、キャボット社製)	10重量部
低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P、三洋化成社製)	2重量部
帯電制御剤(アイゼンスピロンブラックTRH、保土谷化学工業製)	2重量部

トナーE:

スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体(80/20)	100重量部
カーボンブラック(リーガル330、キャボット社製)	10重量部
低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P、三洋化成社製)	2重量部
帯電制御剤(アイゼンスピロンブラックTRH、保土谷化学工業製)	2重量部

トナーF:

スチレン-ブチルアクリレート共重合体(80/20)	100重量部
カーボンブラック(リーガル330、キャボット社製)	10重量部

帯電制御剤（アイゼンスピロンブラックTRH、
保土谷化学工業製）

2重量部

【0034】上記3種の各トナー材料を用い、実施例1～6の場合と同様にして、平均粒径約9 μ mの粉体トナーD～Fを得た。各粉体トナーの全量に対し、シリカ微粉末0.7重量%とポリメチルメタクリレート微粉末0.3重量%を高速混合機を用いて混合した後、得られた粉体トナー5重量部と、平均粒径約50 μ mのフェライトキャリア粉90重量部をそれぞれ混合し、各現像剤を調製した。

*【0035】＜水性インクの調製＞水性インクとしては、実施例1～6に用いたものと同一のものを用いた。＜トナーの表面張力の測定＞実施例1～6と同様にして粉体トナーD～Fの表面張力を測定した。粉体トナーD～Fの表面張力と、水性インク1～4の表面張力および浸透時間を表3に示す。

【0036】

*10 【表3】

	粉体トナー		水性インク		
	No.	表面張力 (mN/m)	No.	表面張力 (mN/m) C/M/Y/R	浸透時間 (s) C/M/Y/R
実施例9	D	38	1	33/32/33/33	1/1/1/1
実施例10	D	38	2	35/37/36/36	60/60/60/60
実施例11	D	38	3	52/53/53/52	90/90/90/90
実施例12	E	39	1	33/32/33/33	1/1/1/1
実施例13	E	39	2	35/37/36/36	60/60/60/60
実施例14	E	39	3	52/53/53/52	90/90/90/90
比較例7	F	40	1	33/32/33/33	1/1/1/1
比較例8	F	40	2	35/37/36/36	60/60/60/60
比較例9	F	40	3	52/53/53/52	90/90/90/90
比較例10	D	38	4	55/54/55/55	120/120/120/120
比較例11	E	39	4	55/54/55/55	120/120/120/120
比較例12	F	40	4	55/54/55/55	120/120/120/120

【0037】＜多重印字テスト＞トナーDおよびEを含む現像剤の各々について、電子写真複写機（FX-5030、富士ゼロックス社製）（Se系感光体／負電荷トナーを含む非磁性二成分現像方式／オイルレスヒートロール定着方式）内の現像機に所定量入れ、十分攪拌した後、普通紙としてFX-L紙（富士ゼロックス社製）上に、ベタソリッド画像、ライン画像および文字画像を含むテストチャートを用いて複写を行った。また、トナーFを含む現像剤については、上記の複写機のヒートロール定着装置をオイル塗布タイプのものに替えて同様に複写を行った。上記複写機における定着器後方の用紙排出トレイ部を一部改造し、インクジェット記録用試作ヘッド（300spi／192ノズル短尺ヘッド4個を縦列

設置／3kHz駆動）を取り付け、水性インク1～4の各インクセットによる多重印字を行った。定着後、インクジェット記録を行うまでの時間は、1sおよび100sとなるように設定した。水性インクの画像パターンは、シアン、マゼンタ、イエロー、レッドの各単色と、シアン、マゼンタおよびイエローの重ね合わせによるレッド、グリーンおよびブルーの各々について、ベタソリッド画像、ライン画像および文字画像を含み、各画像部が上記トナー複写画像部と部分的な重なりを持つあるいは隣接するよう配列した。

【0038】得られた多重印字画像に対し、前記と同様にして品質評価を行った。その結果を表4に示す。

【表4】

	画像品質(定着温度130°C、 1s後インク印字)				画像品質(定着温度130°C、 100s後インク印字)			
	単色 にじみ	混色 にじみ	記録物 の汚染	はじき	単色 にじみ	混色 にじみ	記録物 の汚染	はじき
実施例9	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
実施例10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例11	◎	◎	◎	○	◎	△	△	○
実施例12	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例14	◎	◎	◎	○	◎	△	△	○
比較例7	×	×	△	△	×	×	△	△
比較例8	×	×	△	△	×	×	△	△
比較例9	×	×	△	△	×	×	△	△
比較例10	◎	×	○	◎	◎	×	△	○
比較例11	◎	×	○	◎	◎	×	△	○
比較例12	×	×	△	△	×	×	△	△

【0039】（実施例15）実施例9～14において、被記録体を4024紙（ゼロックス社製）およびレポート用紙（ライオン事務器社製）に替えた以外は、実施例1～3と全く同様にして多重印字テストを行ったところ、いずれも水性インクの単色および混色部のにじみや記録物の汚染が殆どなく、また水性インクのはじきのない極めて良好なものであった。

（実施例16）実施例9～14において、粉体トナーの構成成分として、磁性粉（Fe₃O₄：EPT1000、戸田工業社製）80重量部を加えたトナーを調製し、実施例1～3における電子写真複写機（FX-5014、富士ゼロックス社製）の一部を改造した改造機（Se系感光体／負電荷トナー磁性一成分現像方式／オイルレスヒートロール定着方式に改造）に替えた以外は、実施例1～3と全く同様にして多重印字テストを行った。得られた多重カラー画像は、水性インクの単色お

よび混色部のにじみや記録物の汚染が殆どなく、また水性インクのはじきのない極めて良好なものであった。

【0040】

【発明の効果】本発明の多重カラー記録法は、上記の構成を有するから、用紙の種類によらず、水性インクの単色にじみおよび混色部のにじみが少なく、かつ、記録画像および記録装置内の汚染や、記録画像の変質のない多重カラー記録を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を実施するための記録装置の一例の概略構成図である。

【符号の説明】

1…ロール定着器、2…インクジェット記録ユニット、3…断熱部材、4…被記録体、5…粉体トナー、6…定着像、7…水性インク、8…クリーナー。

(12)

特開平7-223362

【図1】

